

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 102 18 754 A 1

⑯ Aktenzeichen: 102 18 754.1
⑯ Anmeldetag: 26. 4. 2002
⑯ Offenlegungstag: 13. 11. 2003

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 C 43/13

C 11 D 1/722
C 07 C 41/03
C 08 G 65/28
B 01 F 17/42
B 01 D 19/04
A 61 K 7/00
A 61 K 9/107
B 08 B 3/08
A 01 N 25/04
C 14 C 9/02
D 06 M 13/17

- // (D06M 15/53,D21H 21:14)(C09J 11/06, C09D 7:00)

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

⑯ Erfinder:
Ruland, Alfred, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Scholtissek, Martin, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Oetter, Günter, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Taeger,
Klaus, Dr., 67251 Freinsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ C10-Alkanolalkoxylate und ihre Verwendung
⑯ Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)
 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2O(A)_n(CH_2CH_2O)_mH$
mit der Bedeutung
A Propylenoxy, Butenoxy oder Pentenoxy,
n Zahl im Bereich von 1 bis 8,
m Zahl im Bereich von 2 bis 20,
werden als Emulgator, Schaumregulierer und als Netz-
mittel für harte Oberflächen eingesetzt.

DE 102 18 754 A 1

DE 102 18 754 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylaten, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

5 [0002] Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside und Emulgatoren eingesetzt. Die Benetzung- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

10 [0003] WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxyaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorrangig liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

15 [0004] WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxyaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu 20 Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsvorhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

25 [0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkanolalkoxylaten, die als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen geeignet sind. Die Alkoxylate sollen insbesondere ein gutes Emulgierverhalten und einen geringen Kontaktwinkel auf harten Oberflächen bei der Anwendung zeigen. Ferner sollen sie die Grenzflächenspannung in flüssigen Systemen vermindern. Die Alkoxylate sollen allgemein ein vorteilhaftes Eigenschaftsspektrum bei der Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel zeigen. Des Weiteren sollen die Produkte ein günstiges ökologisches Profil aufweisen, d. h. nicht aquatoxisch sein: Werte EC 50 für Alge, Daphnie oder Fisch größer 10 mg/l; sowie leicht abbaubar nach OECD 301 A-F sein. Dazu soll der Restalkoholgehalt gegenüber den Ethoxilaten reduziert sein. Damit soll der für eine Vielzahl von Anwendungen als störend empfundene Geruch verhindert werden.

30 [0006] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Alkoxyaten der allgemeinen Formel (I)



35 mit der Bedeutung
 A Butenoxy, Pentenoxy oder vorzugsweise Propylenoxy,
 n Zahl im Bereich von 1 bis 8,
 m Zahl im Bereich von 2 bis 20,
 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen. Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass
 40 die vorstehenden Alkoxylate der allgemeinen Formel (I) hervorragende Emulgatoreigenschaften zeigen und als nicht oder wenig schäumende Netzmittel für harte Oberflächen eingesetzt werden können. Die Alkoxylate zeigen geringe Kontaktwinkel bei der Benetzung harter Oberflächen und erlauben die Einstellung geringer Grenzflächenspannungen in flüssigen Systemen.

[0007] Damit sind die Alkoxylate der allgemeinen Formel (I) besonders vorteilhaft einsetzbar in Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, in Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederfettungsmitteln, Formulierungen für die Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen. Auf die einzelnen Anwendungsgebiete wird nachfolgend noch näher eingegangen.

[0008] In der allgemeinen Formel (I) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, besonders bevorzugt von 1 bis 4, insbesondere von 1,3 bis 2,3. Gemäß einer speziell bevorzugten Ausführungsform ist n eine Zahl im Bereich von 1,2 bis 1,8, besonders bevorzugt 1,3 bis 1,7, insbesondere 1,4 bis 1,6, speziell etwa 1,5. m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 3 bis 14, besonders bevorzugt 3 bis 10.

[0009] In den erfindungsgemäßen Alkoxyaten liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Haben n und m einen Wert von mehr als 1, so liegen die entsprechenden Alkoxyreste in Blockform vor. n und m bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxylate ergibt. Daher können n und m auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. In den erfindungsgemäß verwendeten Alkoxyaten wurde das Alkanol zunächst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid umgesetzt.

60 [0010] Die Erfindung betrifft auch Alkoxyate der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung
 A Butenoxy, Pentenoxy oder vorzugsweise Propylenoxy,
 n Zahl im Bereich von 1,2 bis 1,8, wenn A Butenoxy bedeutet, von 1 bis 1,8, vorzugsweise 1,2 bis 1,8,
 m Zahl im Bereich von 3 bis 14.

[0011] Dabei ist n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1,3 bis 1,7, insbesondere von 1,4 bis 1,6. Speziell bevorzugt

DE 102 18 754 A 1

hat n einen Wert von etwa 1,5. m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 3 bis 10, speziell 5 bis 10.

[0012] In der allgemeinen Formel (I) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es können auch Gemische von zweien oder mehreren dieser Verbindungen vorliegen. Beispielsweise kann sich bei den Alkoxyaten um Gemische handeln, wobei 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxylate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und

1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

[0013] Die allgemeine Formel (I) umfasst damit auch derartige Gemische. In der allgemeinen Formel (I) hat der Rest C_3H_7 vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

[0014] Das in den Alkoxyaten vorliegende Propylheptanol kann ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erhalten werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpf, Chemic Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

[0015] Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z. B. Marcel Guerbet, C. R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpf, Chemic Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

[0016] Die Alkoxyaten der allgemeinen Formel (I) können erfundungsgemäß erhalten werden durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen. Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind beispielsweise in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1984 beschrieben. Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden, Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere der Verteilung des Alkoxylierungsgrades.

[0017] Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalyse mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von $BF_3 \times H_3PO_4$, BF_3 Dietherat, $SbCl_3$, $SnCl_4 \times 2H_2O$, DMC, Hydrotalcit.

[0018] Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxylat kann durch einen Zwei-Stufen-Prozess gewonnen werden. Auch die Herstellung gemischter Alkoxylate aus beispielsweise EO und PO ist möglich, wobei sich an den Alkanolrest zunächst ein Polyethylenoxid-Block und dann ein Ethylenoxid-Block anschließen können, oder zunächst ein Ethylenoxid-Block und sodann ein Propylenoxid-Block. Bevorzugte Umsetzungsbedingungen sind nachstehend angegeben.

[0019] Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols zugesetzt werden. (vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

[0020] Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedssäuren eignen sich auf Lewissäuren wie z. B. $AlCl_3$ oder BF_3 . (Vergl. P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

[0021] Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfundungsgemäßem Alkanol(gemisch) und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60% mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

[0022] Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

[0023] Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert entspricht.

[0024] In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Alkoxylate werden die Alkohole zunächst mit einer geeigneten Menge an Propylenoxid und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxid umgesetzt. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

[0025] Durch die erfundungsgemäß zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxyaten vermindert werden, da Propylenoxid gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxid vorzugsweise mit Ethoxylaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxid zur Umsetzung mit den Alkanolen sowohl eine breite Homogenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 102 18 754 A 1

Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohole haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxylate weisen einen hohen Eigengeruch auf, der für viele Anwendungen störend ist.

[0026] Es ist erfundungsgemäß nicht notwendig und nicht erwünscht, dass ein großer Restgehalt an Alkohol in den erfundenen Alkoxyaten vorliegt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Alkoxyate und deren Gemische weitgehend frei von Alkoholen.

[0027] Die erfundungsgemäßen Alkoxyate zeigen eine verbesserte Netzung auf harten Oberflächen, insbesondere im Vergleich mit entsprechenden Alkoholen, die nur ethoxyliert wurden bzw. zunächst ethoxyliert und sodann propoxyliert wurden. Produkte, die zunächst ethoxyliert und sodann propoxyliert wurden, zeigen ein weitgehend gleiches Netzungsverhalten wie Produkte, die nur ethoxyliert wurden, aber die vorteilhaften erfundungsgemäßen Netzungseigenschaften werden nicht erhalten.

[0028] Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfundungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden. Aus dem verbesserten Netzungsverhalten folgt eine bessere Performance bei insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den erfundungsgemäßen Alkoxyaten kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfundungsgemäßen Alkoxyate können damit auch als Solubilitätsatoren eingesetzt werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nicht-ionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen Netzmitteln.

[0029] Ferner dienen die erfundungsgemäßen Alkoxyate zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfundungsgemäßen Alkoxyate als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfundungsgemäßen Alkoxyate können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

[0030] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederfettings-, Feuchtthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierungen, die mindestens ein wie vorstehend definiertes Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxylate. Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfundungsgemäßen Alkoxyate näher beschrieben.

[0031] Die erfundungsgemäßen Alkoxyate werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

- 35 - Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfundungsgemäßen Alkoxyaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000; beschrieben. Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfosäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymeren Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöl, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na oder K-dichloroisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie, Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.
- 50 - Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.
- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.
- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
- 55 - Lederfettingsmittel.
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisiermittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- Faserarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- Lebensmittelindustrie.
- 60 - Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- Fermentation.
- Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.
- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- 65 - Kühl- und Schmiermittel.

[0032] Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben.

DE 102 18 754 A 1

ben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 beispielhaft beschrieben.

[0033] Allgemein können die erfindungsgemäßen Alkoxylate in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

[0034] Die erfindungsgemäßen Strukturen weisen eine gegenüber bekannten Strukturen bessere Umwelt- und Hautverträglichkeit auf, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorteilhaft geeignet sind.

[0035] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

5

Herstellung der Alkoxylate

10

Beispiel 1

2-Propylheptanol + 1,5 PO + 6 EO

15

[0036] 790 g 2-Propylheptanol werden mit 8,5 g KOH, 45% in Wasser, in einem Autoklaven vorgelegt und zusammen bei 80°C und reduziertem Druck (ca. 20 mbar) entwässert. Dann werden bei 120 bis 130°C 518 ml Propylenoxid zugegeben und bei dieser Temperatur unter erhöhtem Druck abreagieren lassen. Das Ende der Reaktion kann an der Druckänderung beobachtet werden. Anschließend werden 1470 ml Ethylenoxid bei 145 bis 155°C über längere Zeit bei erhöhtem Druck zudosiert und ebenfalls abreagieren lassen. Nach Spülen mit Inertgas und Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Katalysator durch Zugabe von 3,8 ml Eisessig neutralisiert.

20

Beispiel 2

25

2-Propylheptanol + 1,5 PO + 8 EO

[0037] Umsetzung wie in Beispiel 1, die Alkoxylierung von 2-Propylheptanol erfolgte nach Zugabe von 45%-iger KOH und anschließender Entwässerung bei ca. 80°C mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen unter Bedingungen wie in Beispiel 1 angegeben. Die Neutralisation wurde analog zu dem Beispiel 1 durchgeführt.

30

Beispiel 3

2-Propylheptanol + 1,5 PO + 10 EO

35

[0038] 630 g 2-Propylheptanol werden mit 9,1 g KOH, 45% in Wasser, in einem Autoklaven vorgelegt und zusammen bei 80°C und reduziertem Druck (ca.,20 mbar) entwässert. Dann werden bei 120 bis 130°C 414 ml Propylenoxid zugegeben und bei dieser Temperatur unter erhöhtem Druck abreagieren lassen. Das Ende der Reaktion kann an der Druckänderung beobachtet werden. Anschließend werden 1990 ml Ethylenoxid bei 145 bis 155°C über längere Zeit bei erhöhtem Druck zudosiert und ebenfalls abreagieren lassen. Nach Spülen mit Inertgas und Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Katalysator durch Zugabe von 4,0 ml Eisessig neutralisiert.

40

Vergleichsbeispiel V1

45

2-Propylheptanol + 8 EO

[0039] Umsetzung wie in Beispiel 1; auf die Umsetzung mit PO bei tieferer Temperatur wurde verzichtet, und 2-Propylheptanol wurde direkt bei 145–155°C mit 8 mol EO umgesetzt; die Neutralisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt.

50

Vergleichsbeispiel V2

55

2-Propylheptanol + 8 EO + 1,5 PO

[0040] Umsetzung wie in Beispiel 1; aber 2-Propylheptanol wurde zuerst mit 8 mol EO bei 145–155°C umgesetzt und dann mit 1,5 mol PO bei 120–130°C umgesetzt; die Neutralisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt.

60

Anwendungsbeispiele

[0041] Die erfindungsgemäßen Alkoxylate und die Vergleichsalkoxylate wurden zur Benetzung von Glas, Polyethylen und Stahl eingesetzt. Dabei wurde der Kontaktwinkel bei einer Konzentration von 0,2 g/l in Wasser bei einer Temperatur von 40°C gemessen. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen zusammengefasst.

65

Grenzflächenspannung

65

[0042] Die Grenzflächenspannung wurde bei einer Konzentration von 1 g/l bei 25°C in Hexadecan und Olivenöl gemessen. Die Messung erfolgte nach der Pendant-Drop-Methode. Die Ergebnisse sind ebenfalls in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

DE 102 18 754 A 1

Kontaktwinkel auf V2A Stahl, [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Demin. Wasser
5 0,1 sec	48	46	48	65
10 1 sec	43	45	48	65
10 10 sec	32	40	46	64

Kontaktwinkel auf Polyethylen [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Demin. Wasser
15 0,1 sec	57	58	65	96
20 1 sec	52	57	64	96
20 10 sec	40	54	64	95

Kontaktwinkel auf Glas [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Demin. Wasser
30 0,1 sec	37	39	38	41
35 1 sec	32	33	32	40
35 10 sec	20	24	25	39

Netzung auf Baumwolle, EN 1/72,23, 0,1 g/l, 2 g/l Soda in dest. Wasser

	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
40 Zeit (sec)	10	17	15

Restalkohol 2-PH, ermittels Gaschromatographisch mit internem Standard

	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
50 g/100 g	0,8	1,9	4,3

Grenzflächenspannung, Pendant Drop Methode, 1 g/l, 25°C, Werte nach 10 min.

(mN/m)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
60 Hexadekan	7,7	13,9	13,2
65 Olivenöl	5,2	8,0	8,4

DE 102 18 754 A 1

2. Beispiel

Kontaktwinkel auf V2A Stahl, [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	42	46	48	65
1 sec	35	43	46	65
10 sec	23	37	42	64

Kontaktwinkel auf Polyethylen [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	55	56	62	96
1 sec	48	54	61	96
10 sec	36	48	59	95

Kontaktwinkel auf Glas [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	28	32	36	42
1 sec	21	24	31	41
10 sec	9	17	22	40

Netzung auf Baumwolle, EN 1772, 23°C, 1 g/l, 2 g/l Soda in dest. Wasser

	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
g/100 g	1,4	13	10

Restalkohol 2-PH, ermittels gaschromatographisch mit internem Standard

	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
g/100 g	1,4	2,7	7,8

DE 102 18 754 A 1

Granzflächenspannung, Pendant Drop Methode, 1 g/l, 25°C, Werte nach 10 min

(mN/m)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
Hexadekan	8,3	11,1	13,1
Olivenöl	6,7	7,5	9,0

[0043] Je kleiner der Kontaktwinkel und je kürzer die Zeit für seine Einstellung, desto besser ist die Netzung. Je kleiner die Grenzflächenspannung ist, desto größer sind die Grenzflächenaktivität und das Emulgiervermögen.

Patentansprüche

15 1. Verwendung von Alkoxyaten der allgemeinen Formel (I)



20 mit der Bedeutung

A Propylenoxy, Butenoxy oder Pentenoxy,

n Zahl im Bereich von 1 bis 8,

m Zahl im Bereich von 2 bis 20,

als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.

25 2. Verwendung nach Anspruch 1 in Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen im Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederfettungsmitteln, Formulierungen für die Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

30 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) n eine Zahl im Bereich von 1 bis 6 und m eine Zahl im Bereich von 3 bis 14 ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat oder Gemische von zweien oder mehreren dieser Verbindungen vorliegen.

5. Alkoxylat der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Propylenoxy, Butenoxy oder Pentenoxy,

40 n Zahl im Bereich von 1,2 bis 1,8, wenn A Butenoxy bedeutet, von 1 bis 1,8,

m Zahl im Bereich von 3 bis 14.

6. Alkoxylat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) n eine Zahl im Bereich von 1,3 bis 1,7 und m eine Zahl im Bereich von 3 bis 12 bedeuten.

7. Alkoxylat nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat oder Gemische von zweien oder mehreren dieser Verbindungen vorliegen.

8. Verfahren zur Herstellung von Alkoxyaten gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen.

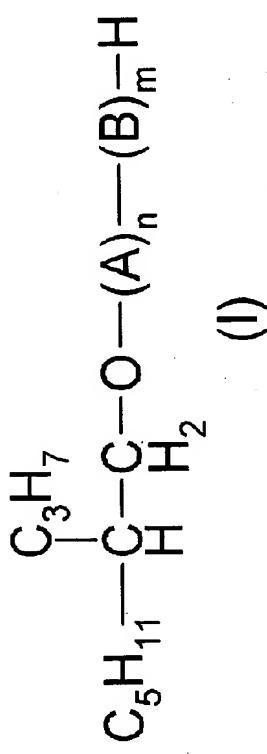
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkohole der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ durch alkalische Dimerisierung von Valeraldehyd zu einem α , β -ungesättigten Aldehyd und nachfolgende Hydrierung erhalten werden.

10. Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend mindestens ein Alkoxylat der allgemeinen Formel (I), wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist.

60

65

2003-903408/82	A25 B07 C07 D25 E17 F09 G02 (A18 D18 D21 F06 G03)	BADI 2002.04.26	A(8-S5, 10-B3, 10-D, 10-E8A, 12-W12C) B(4-C3C, 10- E4C, 10-H1, 12-M9) C(4-C3C, 10-E4C, 10-H1, 12-M9) D(7-B, B13, 11-A3A1, 11-B8) E(10-H1D, 11-E, 11-F) F(3-C5, 5-A6D) G(2- A3, 3-B1, 3-B2) N(4 A, 7-C, 7-D) 4
		*WO 2003091192-A1 2002.09.18 2002-1043363(+2002DE-1018753) (2003.11.06) C07C 43/11, C11D 1/722	NOVELTY Alkoxylate mixture contains 70-99 wt.% alkoxylate(s) (A1) of 2-propyl-heptan-1-ol(s) and 1-30 wt.% alkoxylate(s) (A2) of 2-propyl-methyl-hexan-1-ol(s) and/or 2-propyl-5-methyl-hexan-1-ol(s).
C2003-256874	N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LS LT LUV MA MD MG MK MN MW MX MZ NI NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW)	DETAILED DESCRIPTION Alkoxylate mixture contains alkoxylates of formula (I), comprising 70-99 wt.% alkoxylate(s) (A1) of 2-propyl-heptan-1-ol(s) of formula (I; where C_5H_{11} = n-C ₅ H ₁₁) and 1-30 wt.% alkoxylate(s) (A2) of 2-propyl-4-methyl-hexan-1-ol(s) and/or 2-propyl-5-methyl-hexan-1-ol(s), of formula (I; where C_5H_{11} = C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂ and/or CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂), in which the alkyleneoxy groups have random or alternating distribution or are in 2 or more blocks in any sequence.	WO 2003091192-A+
Addnl. Data:	RULAND A, SCHOLTISSEK M, TROPSCH J, BOEHN R, HACKMANN C, WULFF C 2003.04.25 2003WO-EP04335, 2002.09.18 2002DE-1043363		



A = ethoxy;
 B = 3-10 C alkyleneoxy or a mixture of such groups;
 n = 0-30;
 m = 0-20; and
 n+m = 1 or more.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:
(1) production of the alkoxylate mixture by reacting the corresponding alkanols with 2-5 C alkylene oxides under alkoxylation conditions using a double metal cyanide compound as catalyst, and mixing them before or after alkoxylation or after partial alkoxylation;
(2) laundry, cleaning, wetting, coatings, adhesive, leather degreasing, humectant and plant protection formulations containing the

alkoxylate mixture.

USE The alkoxylate mixtures are used as emulsifiers, foam regulators and wetting agents for hard surfaces, preferably in laundry detergents, humectants, cosmetic, pharmaceutical and plant protection formulations, lacquers, coating compositions, adhesives, leather degreasing agents, formulations for the textile industry, fiber, metal and mineral processing, the food and paper industries, water treatment, fermentation and in emulsion polymerization (all claimed). Applications include humectants used in printing; textile leveling and yarn cleaning agents; fiber processing and ancillaries in the paper and pulp industry; metal finishing and electroplating; drinking water recovery; dust control; ancillaries in construction; coolants and lubricants; and generally all applications requiring surfactant.

ADVANTAGE

The alkoxylate mixtures have excellent emulsifier properties, form little or no foam, have a low angle of contact on hard surfaces and reduce the surface tension of liquids. They also have little aquatoxicity, are readily biodegradable and have a low residual

卷之三

WO 2003091192-A+/-

2003-903408/82

alcohol content.

EXAMPLE

To prepare a double metal cyanide (DMC) catalyst, 9224 g aqueous zinc acetate dihydrate solution (2.6 wt. % Zn) at 50°C were added in 15 minutes to 16000 g aqueous hexacyanocobaltic acid (9 g/l Co) at 50°C, with stirring (power 0.4 W/l). 351 g Pluronic PE 6200 (RTM; block copolymer based on ethylene oxide and propylene oxide) were added and stirring was continued for 10 minutes. Then 3690 g zinc acetate solution were added in 5 minutes with stirring at 1 W/l. Stirring was continued for 2 hours, when the pH fell from 4.02 to 3.27 and then remained constant. The precipitate was filtered and washed with water, then redispersed in Tridecanol N (RTM; mixture of primary of decyl alcohol isomers) to give a suspension (II) containing 5 wt. % DMC, 474 g (3.0 mole) 2-propyl-heptan-1-ol (isomer mixture of 87% 2-propylheptan-1-ol, 11% 2-propyl-4-methylhexan-1-ol and less than 1% 2-propyl-5-methylhexan-1-ol) and 0.567 g (II) were dried at 80°C and about 1 mbar, then transferred to an autoclave, which was purged with nitrogen 3 times and then heated to 120°C. 660 g (15 mole) ethylene oxide (EO) were introduced

continuously in 1.05 hours at 0.1-3.7 bar (pressure increase 6 bar/90 minutes), then reaction was continued at constant pressure for 20 minutes before cooling to 80°C, purging 3 times with nitrogen, discharge and degassing in a rotary evaporator (80°C and less than 30 bar). 2-Propylheptanol + 5 EO was obtained.

DEFINITIONS

Preferred Definitions:

C₃H₇ = n-C₃H₇;
B = propylenoxy;
n = 1-20; and
m = 1-8.

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Composition: The alkoxylate mixture contains 85-96 wt.% (A1) and 4-15 wt.% (A2).
(36pp0016DwgNo.0/0)

WO 2003091192-A2